

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 60255106
PUBLICATION DATE : 16-12-85

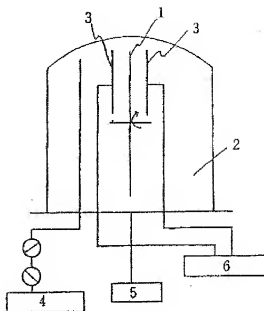
APPLICATION DATE : 31-05-84
APPLICATION NUMBER : 59111562

APPLICANT : NIPPON CHEMIPHAR CO LTD;

INVENTOR : HARAGUCHI TOSHIHIDE;

INT.CL. : B01D 13/00 B01D 13/04 B01D 53/22

TITLE : COMPOSITE MEMBRANE FOR GAS SEPARATION



ABSTRACT : PURPOSE: To provide the titled composite membrane for gas separation having high permeability and selectivity and excellent mechanical strength, workability, resistance to chemicals, and durability by forming a thin film consisting of poly (perfluoro chemical) on the surface of a porous supporting membrane.

CONSTITUTION: A porous supporting membrane is fixed on a rotary disk 1 of a plasma polymerization device. A monomer of a perfluoro chemical such as perfluorotributylamine is vaporized while evacuating the inside of a chamber 2 to fill the inside of the chamber with the vaporized monomer. Then glow discharge is generated between electrodes 3 while rotating the rotary disk 1, and a thin film of the poly(perfluoro chemical) is formed on the surface of the supporting membrane while plasma-polymerizing the perfluoro chemical to obtain the composite membrane for gas separation.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

日本国特許庁(JP) 特許出願公開
公開特許公報(A) 昭60-255106

④Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ④公開 昭和60年(1985)12月16日
B 01 D 13/00 B-8314-4D
13/04 C-8314-4D
53/22 B-8314-4D 審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

④発明の名称 気体分離用複合膜

④特 願 昭59-111562

④出 願 昭59(1984)5月31日

④発 明 者 小 川 誠 福岡市中央区蛸通2の9の31
④発 明 者 原 口 俊 秀 福岡市中央区蛸通2-11-17
④出 願 人 日本ケミファ株式会社 東京都千代田区岩本町2丁目2番3号
④代 理 人 弁護士 有賀 三幸 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

気体分離用複合膜

2. 特許請求の範囲

① 混合気体から特定の気体を分離する膜であつて、多孔質支持膜とその表面又は孔を充塞してその表面に形成したポリ(パーフルオロキミカル)からなる薄膜とから形成される複合膜よりなる気体分離用複合膜。

② ポリ(パーフルオロキミカル)がポリ(パーフルオロトリフルオロアミン)である特許請求の範囲第1項記載の気体分離用複合膜。

③ ポリ(パーフルオロキミカル)が、パーフルオロキミカルをグラフト重合して得られたものである特許請求の範囲第1項又は第2項記載の気体分離用複合膜。

3. 発明の詳細な説明

本発明は混合気体に対し選択透過性を有し、特定の気体を分離することができる複合膜に

関する。特に本発明は、膜分離法により、空気を酸素富化空気を製造する際に、空気の透過量が大きく、かつ酸素の選択透過性がすぐれた分離膜として好適に使用し得る気体分離用複合膜に関する。

近年、混合気体中から特定の気体を分離するための膜分離装置の進歩は著しく、あるものは工業的規模で実用化されている。

一方、空気を酸素富化空気を導くことは、循環器疾患、脳卒中、慢性肺疾患等の治療として、製鉄、ガラス、セメント等の工業を要する工場において、また養魚、飼育、炭化の微生物培養等において極めて重要である。

而して、斯かる気体分離に使用される膜は、高透過性、高選択性があり、かつ機械的強度、加工性、耐薬品性、耐久性等が優れていることが要求される。

このように素性から、従来、当該条件を具備した膜を提供するための多くの研究がなされ、すでに多くの報告がなされている。従中、

透過性及び選択性の高い薄膜を多孔性支持膜の表面に形成した膜台膜がその主眼をなしている。しかし、これまで知られている無源薄膜は、透過性、選択性が充分でなかったり、また強度、耐薬品性等が劣っているなどの欠点があり、必ずしも満足できるものではなかった。

そこで、本発明者は、上記欠点を克服せんと鋭意研究を行った結果、パーフルオロケミカルを重合して得られるポリ(パーフルオロケミカル)の薄膜が上記条件を具備することを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、混合気体から特定の気体を分離する膜であって、多孔性支持膜とその表面又は孔を充塞してその表面に形成したポリ(パーフルオロケミカル)からなる薄膜とから形成される複合膜よりなる気体分離用複合膜を提供するものである。

本発明において、多孔性支持膜は当該技術分野において一般に使用されているものは何

れも使用できる。その材質としては、例えば、ポリスルホン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、セルロースアセテート、ポリカーボネート等の高分子樹脂、形成、不織布、合成紙、紙、布、雲母等が挙げられる。支持膜の厚さは強度が充分であれば特に制限されないが、一般には $1 \times 1 \text{ mm}$ のものが好ましい。また支持膜の空孔率は $30 \sim 90\%$ が好ましく、その孔径は $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ が好ましい。この多孔性支持膜は平膜でも中空膜でもよいが、管状外径 $1 \text{ mm} \sim 200 \text{ mm}$ の中空膜構造がよい結果を与える。

本発明複合膜の製造を促進するポリ(パーフルオロケミカル)を製造するために使用される単量体、すなわちパーフルオロケミカルは、分子量 $300 \sim 700$ の範囲で、人工合成の原料として研究された化学的及び生物学的に極めて安定なものであり、その代表的なものとしてジパーフルオロエチレン、パーフルオロオキシプロパン、パーフルオロトリプロ

-3-

ピルアミン、パーフルオロトリブチルアミン、パーフルオロブチルナトリウム、フルオラン等が例示されるが、説明中にパーフルオロトリブチルアミンが好ましい。

ポリ(パーフルオロケミカル)はこれらのパーフルオロケミカル単量体を重合することによって製造することができるが、プラズマ重合法を用いるのが好ましい。本発明の複合膜は、多孔性支持膜の表面、また必要に応じて該孔を充塞するようにその膜面にポリ(パーフルオロケミカル)の膜層を形成させることによって得られる。ポリ(パーフルオロケミカル)の膜層を形成する方法としては、ポリ(パーフルオロケミカル)を多孔性支持膜の表面にヘッチング、スプレー塗、静電塗、つけ塗、気相法、真空気相法、しじり塗、ローリ塗、真空蒸着法、タンボロ塗、ヘッチング法、パーフルオロケミカル単量体又は低分子量ポリマーを適当な溶媒を加えて溶解させた後、乾燥・接電させることによりプラ

ズマ重合化し、当該支持膜表面に重合させながら塗布するプラズマ重合法を、または上記単量体又は低分子量ポリマーまたは多孔性支持膜を浸漬して孔中に単量体等を含浸させ、プラズマ重合して塗膜する方法等を用いることができる。このポリ(パーフルオロケミカル)の膜厚の厚さは、気体の透過量からすると $1 \mu\text{m}$ 以下、特に $0.5 \mu\text{m}$ 以下が好ましいが、あまり薄くするとピンホールの発生及び膜の剥離が生ずるので、 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ が好ましい。上記パーフルオロケミカルはプラズマ重合は、本発明者によって見出されたものであるが、例えばパーフルオロトリブチルアミンのプラズマ重合は、 10 kHz の放電下では、放電電力 0.03 mW 、出力 5.0 W 、電圧間断距離 6 cm 、放電時間 5 分の場合に最も較よ透過性のよい薄膜が得られる。

このようにして得られた本発明の複合膜は、製造するにより、膜透過速度は 2×10^{-4} ($\text{cc(SIP)}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{mmHg}$)、酸素の分離係数

-5-

-6-

(P_{O_2}/P_{H_2})は3.6以上と取つて大きいので、これを用いて空気から約50%の酸素富化状態を得ることが出来る。

次に実施例を挙げて説明する。

実施例1

市販の多孔質ポリプロピレンフィルム(厚さ25 μ 、最大孔径0.2 μ \times 0.2 μ 、孔径率88%、商品名ジョラガード240、ポリプラスチック社製)を縦1図に示したバルジャー型プラズマ重合装置の直径3.5cmの円筒内面(1)上に固定する。全容積約5.6Lのチャンバー内を真空排気しながら、先配セットしたモノマーのパーフルオロトリプフルアミン(N(C₂F₅)₃)、分子量77.1、蒸気圧1.14mmHg(37℃)製造メルク、紫外光線源)を真空化したチャンバー内を所望で増大し、最終的に0.43mmHgの圧力とする。そして、フィルムを固定した円筒内面を1rpsの回転速度で回転させながら、出力5.5W電極間距離6cm、および電極間数15cm \times 15cmの条件下で10KHzのグロー放電を発生させ、

-7-

25分間放電した。ただしフィルムが電極間の放電フレーム中に居る放電の時間は放電時間の約1/3とみられる。従つて、フィルムが放電フレーム中に止まっているとした場合の正味の暴露時間とは15分、つまり約375秒程度である。

その結果、多孔質ポリプロピレンフィルム上にパーフルオロトリプフルアミンより得られた再浸透性の良い酸素透過特性の良質をピンホールのない薄膜が形成され、重合膜が得られた。

実施例2

市販のセルロースアセート膜(厚さ0.1mm平均孔径0.2 μ 、孔径率80%、商品名リリポアVB、日本リリポア社製)を用いて、以下実施例1と同様の操作、条件で行つて重合膜を得た。

実施例3

実施例1で得た重合膜を用いて、その性能は

-8-

験を行ない、信頼性を求めた。まず走査電子顕微鏡(SEM)写真を用いて、その膜状態を観察した。その結果、膜厚は1 μ 程度でピンホールは全く認められなかった。

つぎに重合膜のガス透過速度を通常の容積法および圧力法により測定した。その結果は表1のとおりである。

表1 重合膜の気体透過特性

気体	透過速度 (cc (stp)/ μ sec cm ² Hg)	分離係数
H ₂	1.9×10^{-4}	33
H ₂	1.0×10^{-4}	17
CO ₂	5.9×10^{-5}	10
O ₂	2.1×10^{-5}	3.6
Ar	8.9×10^{-6}	1.5
N ₂	5.8×10^{-6}	1.0

25℃、1気圧

-9-

表1から明らかな如く、酸素の透過速度は 2.1×10^{-4} (cc (stp)/ μ sec cm²Hg)で、酸素のそれは 5.8×10^{-4} (cc (stp)/ μ sec cm²Hg)であり、分離係数(P_{O_2}/P_{N_2})は3.6であった。従つて、組織的に49.6%の酸素富化状態が得られる。

また、重合膜の断面分析はX線光電子分光法により分析した。その結果、重合膜(薄膜)はC、F、O、Nの元素からなり、-CF₂-、-CF₃の構造を含むものであった。

更に重合膜をマッとした円筒状の自動系透過係数測定用セルをそのまま利用して、一方より空気(21%酸素、79%窒素)を加圧し、他方より重合膜を通過させた酸素富化空気を分離し、ガス-質量分析装置(Gas-Mass Spect)により分析した結果41%の酸素富化空気が得られた。肉これと透過性の相違は測定誤差によるものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明重合膜を製造するためのバ

-10-

ジャー型プラズマ重合装置の説明図である。

解1図

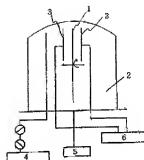
以上

出願人 日本ケイファ株式会社

代理人 井野士 有賀三幸

井野士 高野登志郎

井野士 小野信夫



1. 反応容器
2. ガス導入管
3. 電極
4. 絶縁体
5. ポンプ
6. 高周波電力

-11-

手続補正書(発明)

昭和60年8月29日

特許庁長官 平賀通郎 殿



1. 発明の概要
昭和59年 特 許 第111562号
2. 発明の名称
気体分限用重合器
3. 適正とする省
事件との関係 出願人
住 所 東京都千代田区岩本町2丁目2番3号
名 称 日本ケイファ株式会社
代表者 井 山 康 三
4. 代 理 人
住 所 東京都中央区日本橋人形町1丁目3番6号(〒100)
共同ビル 電話(609)690000
氏 名 (6870)井野士 有賀三幸
住 所 同 上
氏 名 (7756)井野士 高野登志郎
住 所 同 上
氏 名 (6632)井野士 小野信夫
5. 補正命令の日付
自 発

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

(1) 明細書中、第4頁第2行

「ポリスルホン、」とある次に「ポリエー
ルスルホン、」を挿入する。

(2) 同第6頁第16行

「場合に」とあるを「場合に、また13.56 MHz
の放電下では、放電圧力0.64 mmHg、出力
50 W、電極間距離6 cm、放電時間150秒
の場合に」と訂正する。

(3) 同第8頁第16行

「重合膜を得た。」とある次に行を換えて次
文を挿入する。
「実施例3

市販のポリスルホン製の中空糸（直径240 μ 、肉厚80 μ ）を用いて、十字型磁ノズルマ重合装置内にパーフルオロトリブチルアミンの蒸気を圧力0.04mmHgで満たし、出力50W、電極間距離6mm、電極面積14cm \times 14cmの条件で13.56MHzのプラズマ放電を発生させ、150秒間放電した。

その結果、中空糸上にパーフルオロトリブチルアミンより得られた結晶透過特性の良好（分極係数 $O_2/N_2 \approx 2.7$ ）な複合膜が得られた。」

(4) 同第8頁第17行

「実施例3」とあるを「実施例4」と訂正する。

(5) 同第10頁第17～18行

「同これと---によるものである。」とあるを削除する。